

N° D'ORDRE :

674

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR M. L'ABBÉ J. HAMONET

1^{re} THÈSE. — ACTION DU PERCHLORURE DE FER ANHYDRE SUR LES CHLORURES ACIDES
MONOBASIQUES DE LA SÉRIE GRASSE. NOUVELLES SYNTHÈSES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 décembre 1889, devant la Commission d'examen

MM. FRIEDEL, *Président.*
LIPPMANN, } *Examineurs.*
DITTE, }

MAMERS

G. FLEURY ET A. DANGIN, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

28, Place des Grouas, 28.

1889



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554027_0023

N^o D'ORDRE :

674

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR M. L'ABBÉ J. HAMONET

1^{re} THÈSE. — ACTION DU PERCHLORURE DE FER ANHYDRE SUR LES CHLORURES ACIDES
MONOBASIQUES DE LA SÉRIE GRASSE. NOUVELLES SYNTHÈSES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 décembre 1889, devant la Commission d'examen

MM. FRIEDEL, *Président.*
LIPPMANN, } *Examineurs.*
DITTE, }

MAMERS

G. FLEURY ET A. DANGIN, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

28, Place des Grouas, 28.

1889

ACADÉMIE DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

MM.

DOYEN	DARBOUX. Professeur. . . .	Géométrie supérieure.
PROFESSEURS HONORAIRES }	PASTEUR.	
	DUCHARTRE.	
	HÉBERT, Doyen honoraire.	Géologie.
	DE LACAZE-DUTHIERS. . .	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	HERMITE.	Algèbre supérieure.
	TROOST.	Chimie.
	FRIEDEL.	Chimie organique.
	O. BONNET.	Astronomie.
	TISSERAND.	Astronomie.
	LIPPMANN.	Physique.
	HAUTEFEUILLE.	Minéralogie.
	BOUTY.	Physique.
PROFESSEURS	APPELL.	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.	Mécanique physique et expérimentale.
	PICARD.	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	YVES DELAGE.	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	BONNIER.	Botanique.
	DASTRE.	Physiologie.
	DITTE.	Chimie.
PROFESSEURS ADJOINTS . . }	WOLF.	Physique céleste.
	CHATIN.	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	JOLY.	Chimie.
SECRÉTAIRE	PHILIPPON.	

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. FRIEDEL

Membre de l'Institut.

Hommage de profonde reconnaissance,

J. HAMONET.

A MON FRÈRE

MONSIEUR A. HAMONET

Ex-Ingénieur des Forges de Fourchambault.

A MON COUSIN

MONSIEUR LE D^r AUGUSTE OLLIVIER

Membre de l'Académie de Médecine.

Souvenir affectueux,

J. HAMONET.

PREMIÈRE THÈSE

ACTION DU PERCHLORURE DE FER

SUR

LES CHLORURES ACIDES MONOBASIQUES

DE LA SÉRIE GRASSE

NOUVELLES SYNTHÈSES

INTRODUCTION

Il n'est plus besoin de démontrer la fécondité de cette méthode, qui consiste à opérer une sorte de combinaison transitoire d'un corps avec un autre, pour arriver à un résultat qu'on n'aurait pu obtenir directement. Par ce moyen, nombre de synthèses nouvelles ont pu être faites, soit dans la série grasse, soit dans la série aromatique, et tout porte à croire que ce nombre s'augmentera encore de jour en jour.

Le travail que je publie aujourd'hui est une nouvelle preuve des ressources que peuvent fournir aux chimistes les combinaisons transitoires dont je viens de parler. Ce fut pendant le cours de recherches jusqu'ici infructueuses sur le perchlorure de molybdène, que me vint la pensée de

l'entreprendre. M. A. Combes ⁽¹⁾ avait peu auparavant publié sa belle étude sur l'acétylacétone; M. C. Combes ⁽²⁾ avait de son côté obtenu un composé intéressant par l'action du chlorure de zinc sur le chlorure d'acétyle. Comme il me restait une petite quantité de perchlorure de molybdène, je voulus voir à quelles réactions ce corps donnerait lieu, tant dans la série aromatique que dans la série grasse. Déjà Aronheim ⁽³⁾ s'en était servi pour faciliter la préparation de la paradichlorobenzine. Page ⁽⁴⁾ l'avait employé également, mais sans beaucoup de succès, en vue d'obtenir la chloruration du chlorure de butyryle. Je m'étonne même que dans cette opération il n'ait pas remarqué l'action du chlorure métallique sur le chlorure organique. Probablement cela vint de ce qu'il n'employait qu'une trop petite quantité de chlorure de molybdène, et de ce qu'il était trop exclusivement préoccupé de la réaction qu'il avait en vue. Le dégagement d'acide chlorhydrique eût dû lui faire comprendre que, s'il n'obtenait pas le résultat cherché, il en pouvait trouver un autre.

La facile oxydation du chlorure de molybdène, sa richesse en chlore, tout faisait prévoir qu'il agirait à la façon du chlorure d'aluminium. *Chauffé avec un mélange de benzine et de chlorure de benzyle, il me donna en effet du biphénylméthane.* (J'ai constaté également que le chlorure de tungstène agit de la même manière). Avec les composés de la série grasse, le perchlorure de molybdène se comporta encore, en partie du moins, comme le chlorure d'aluminium. Le chlorure d'acétyle légèrement chauffé avec lui, et traité ensuite par l'eau, fournit de l'acétylacétone; mais il donna en outre un corps cristallisé, fondant à 109°, que jamais

(1) A. COMBES. *Thèse inaugurale et Comptes-rendus 1886-1887.*

(2) C. COMBES. *Action du chlorure de zinc sur le chlorure d'acétyle. Bulletin de la Société chim.*, t. 47, p. 371 (1887).

(3) ARONHEIM. *Berichte der Deutsch. chim. Gesellsch.* 1870, p. 1400.

(4) PAGE. *Liebig's Ann.* 225, 196.

M. A. Combes n'avait obtenu en faisant réagir le chlorure d'aluminium sur ce chlorure organique.

La pensée me vint alors de rechercher si le perchlorure de fer ne donnerait pas lieu à la même particularité. Je n'avais pas à essayer la réaction de ce chlorure sur les corps de la série aromatique. Depuis longtemps déjà, MM. Friedel et Crafts ont montré qu'il agit sur ceux-ci à la manière du chlorure d'aluminium. Je traitai donc le chlorure d'acétyle par le perchlorure de fer, comme je l'avais traité par le perchlorure de molybdène, et j'obtins, cette fois encore, de l'acétylacétone et des aiguilles cristallines fondant à 109°. Cela me fit espérer que, sur les autres chlorures acides de la série grasse, le perchlorure de fer aurait également une action un peu différente de celle du chlorure d'aluminium. Cette attente n'a pas été complètement déçue. Mais il m'a fallu presque aussitôt me borner à étudier les réactions dues au chlorure ferrique, sans les comparer à celles que produirait le chlorure d'aluminium dans les mêmes circonstances. Si M. A. Combes a fort bien exposé quelle est l'action de ce dernier sur le chlorure d'acétyle, il n'a fait encore qu'indiquer sommairement comment il agit sur les autres chlorures acides. Je n'ai pas voulu empiéter sur un travail si bien commencé. C'est pour cette même raison que je me suis contenté de signaler, sans m'y arrêter, certains produits secondaires de la réaction du chlorure ferrique sur les chlorures acides de la série grasse, parce que ces produits m'ont semblé être fournis encore, et en plus grande abondance, par l'action du chlorure d'aluminium.

La première question que je me suis posée a été de savoir si le perchlorure de fer réagit sur *tous les chlorures acides monobasiques* de la série grasse, quels que soient leurs groupements moléculaires. Toutes les expériences que j'ai faites me permettent de répondre affirmativement à cette question. Mais, si la réaction a toujours lieu, le résultat est loin d'être le même dans tous les cas ; le groupement molé-

culaire a une influence considérable sur la nature des produits obtenus. Ainsi les chlorures acides normaux, (le chlorure d'acétyle excepté), m'ont toujours fourni des produits comparables, homologues. Au contraire, parmi les chlorures acides non normaux ou arborescents, ceux qui possèdent un carbone tertiaire voisin du groupe COCl , se sont nettement distingués des précédents, tandis que ceux qui offrent le groupe terminal $\text{CH}^2\text{-COCl}$, se sont comportés en tous points comme eux.

C'est pourquoi il m'a semblé qu'il y aurait quelque avantage à exposer d'abord quelle est l'action du perchlorure de fer sur les chlorures acides normaux, le chlorure d'acétyle excepté.

Cela formera le premier chapitre de ce travail. Après avoir décrit la marche de la réaction, je montrerai, dans les différents paragraphes, à quels produits elle peut donner naissance, soit que l'on traite par l'eau, soit que l'on traite par l'alcool absolu le composé organométallique.

Le second chapitre contiendra l'exposition des principaux résultats obtenus quand on fait réagir le chlorure ferrique sur les chlorures acides arborescents.

Le troisième sera consacré à l'étude de l'action du perchlorure de fer sur un mélange de deux chlorures acides différents.

Enfin, dans le dernier chapitre, je dirai comment le perchlorure de fer réagit sur le chlorure d'acétyle.

Si je renvoie ainsi à la fin de mon travail l'étude de cette réaction qui en a été le commencement, c'est parce qu'elle me semble plus difficile à expliquer que les précédentes, et que celles-ci pourront peut-être fournir quelques lumières pour l'interpréter.

Toutes les recherches que je vais exposer ont été faites dans le laboratoire de Monsieur le professeur C. Friedel. C'est assez dire que les bienveillants encouragements et les conseils éclairés ne m'ont point fait défaut. Je me félicite

d'avoir pu étudier ce sujet auprès de celui qui a été, on peut bien le dire, l'un des promoteurs de cette méthode nouvelle que je signalais en commençant, et qui a su en tirer un si heureux parti. En lui dédiant ma thèse, je n'ai point la prétention de payer tout entière ma dette de reconnaissance, je veux seulement protester de ma gratitude et de mon affection.

Que Monsieur Friedel veuille bien me permettre d'associer à son nom celui de mon frère et celui de mon cousin Monsieur le Dr A. Ollivier. Cela me fournira l'occasion d'adresser aux miens un souvenir affectueux, et de redire encore une fois ce que je ne saurais oublier : entre toutes les attentions délicates que mon cousin a constamment eues pour moi, la meilleure a été de me mettre en relation avec un si excellent maître.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DU PERCHLORURE DE FER ANHYDRE SUR LES CHLORURES ACIDES NORMAUX MONOBASIQUES DE LA SÉRIE GRASSE. NOUVELLES SYNTHÈSES.

Le perchlorure de fer est souvent employé comme un réactif d'une très grande sensibilité pour déceler la présence de certains phénols, thiophénols, mercaptans, composés cétoniques, etc. On l'a utilisé parfois comme moyen faible d'oxydation ou de déshydrogénation, par exemple dans la préparation des quinones. Page ⁽¹⁾ s'en est servi pour faciliter la chloruration de la benzine, du toluène, etc. Mais jusqu'ici, son usage n'a pas été étendu à la préparation des acétones. Cependant, je l'ai déjà dit, MM. Friedel et Crafts⁽²⁾ ont montré par des expériences directes que, dans la *série aromatique*, ce corps agit à la façon du chlorure d'aluminium, sans pourtant que son emploi paraisse plus avantageux que celui de ce dernier corps.

Quant aux composés de la série grasse, je ne sache pas qu'on ait étudié leur manière d'agir en présence du chlorure ferrique.

§ I^{er}

DESCRIPTION DE LA RÉACTION

Quand on mélange du perchlorure de fer avec un chlorure

(1) PAGE. *Liebig's Annalen*. (1884) 225, p. 200.

(2) FRIEDEL et CRAFTS. *Bulletin de la Société chim.* t. 30, p. 146 (1878).

acide monobasique de la série grasse ⁽¹⁾, il paraît se former une combinaison moléculaire ; le dégagement de chaleur qui se produit permet du moins de le supposer. J'ai même remarqué plusieurs fois, notamment avec le chlorure de butyryle, qu'il se déposait sur les parois du ballon des cristaux d'un jaune orangé, bien différents de ceux du chlorure ferrique. Mais les cristaux baignant dans le liquide en excès n'ont pu être isolés et étudiés à cause de leur facile décomposition.

Si on laisse la température du mélange s'élever d'elle-même, elle parvient assez vite à 35°-40°, d'autant plus rapidement que le chlorure organique a un poids moléculaire plus faible, et que la quantité de chlorure ferrique est plus considérable. Vers 40°, l'acide chlorhydrique commence à se dégager ; si on laisse la température s'élever librement, la réaction ne tarde pas à devenir tumultueuse avec certains chlorures. Dans ce cas, l'acide chlorhydrique est accompagné d'acide carbonique et d'un peu d'oxyde de carbone. D'ailleurs ces deux derniers gaz se dégagent toujours, au moins vers la fin de la réaction. Peu à peu la masse prend une consistance sirupeuse et le dégagement gazeux se ralentit. Il reste

(1) Comme j'ai été obligé de préparer un très grand nombre de chlorures acides de la série grasse, j'ai recherché, parmi les procédés indiqués par les auteurs, celui qui présente le moins de difficultés. Il ne sera peut-être pas inutile de dire à quelle méthode je me suis arrêté. Je me suis d'abord servi du perchlorure de phosphore, mais le maniement si difficile de ce corps me l'a fait bientôt abandonner. J'ai employé ensuite le trichlorure de phosphore (procédé Béchamp), et n'ai pas tardé à lui donner la préférence.

J'ai préparé ainsi les chlorures de propionyle, de butyryle, d'isobutyryle, de valéryle, et même d'heptoyle. On sait qu'il suffit de mélanger sans aucune précaution, et parfois même de chauffer *un peu* ensemble trois molécules d'acide organique, et une de trichlorure de phosphore. Au bout d'un jour ou deux, on sépare le chlorure acide de l'acide phosphoreux par décantation, et on le distille, en ayant soin de ne pas pousser trop loin cette opération. S'il était resté un peu d'acide phosphoreux dans le chlorure acide, il se produirait à la fin de l'hydrogène phosphoré, ce qui pourrait amener une explosion.

certainement encore du chlorure acide non attaqué, mais il peut y avoir également encore du chlorure de fer, qui ne s'est pas combiné ; il est donc inutile d'en ajouter de nouveau pour compléter la réaction. Pour éviter cet empâtement et utiliser tous les produits mis en présence, j'ai parfois étendu le chlorure acide d'un corps inactif, tel que le chloroforme ou un éther parfaitement desséché, mais je n'ai pas obtenu jusqu'ici par ce procédé de bien meilleurs résultats. Je dois le dire pourtant, mes essais comparatifs sont encore trop peu nombreux pour que je puisse me prononcer sur ce point. Sans négliger complètement les conditions qui peuvent avoir une influence avantageuse sur les rendements, je me suis préoccupé avant tout de faire ressortir la généralité de la réaction dont j'avais entrepris l'étude.

L'état pâteux de la masse qu'on obtient à la fin de l'expérience, ne m'a pas permis d'isoler, comme l'a pu faire M. A. Combes avec le chlorure d'acétyle et le chlorure d'aluminium, un composé organométallique bien cristallisé et susceptible d'être soumis à l'analyse. C'est pourquoi il m'a fallu, pour interpréter la réaction et en déterminer les conditions les plus favorables, m'appuyer sur des *analogies*, et surtout tenir compte du *produit principal* obtenu quand on traite, soit par l'eau, soit par l'alcool absolu, le composé organométallique. Si l'analyse a démontré à M. A. Combes que le composé qui lui a fourni l'acétylacétone était formé par la réunion d'une molécule de chlorure d'aluminium AlCl^3 (1) et de trois molécules de chlorure d'acétyle soudées entre

(1) Pour plus de simplicité j'écrirai le chlorure d'aluminium AlCl^3 , et le chlorure ferrique FeCl^3 . Si les travaux de MM. Nilson et Petterson (*Zeitschrift für physike Chemie*, t. I, p. 459, 1887), de MM. Grünewald et V. Meyer (*Berichte*, t. 21, p. 687, 1888) montrent qu'au delà de 440° la densité de vapeur de ces corps va en décroissant, et tend vers une valeur répondant à peu près aux formules AlCl^3 et FeCl^3 , les recherches de MM. Friedel et Crafts (*Comptes-rendus*, 1888) font voir qu'au moins entre 218° et 400° , cette densité de vapeur est deux fois plus forte, et correspond à Al^2Cl^6 et Fe^2Cl^6 .

elles avec perte de *deux* molécules d'acide chlorhydrique, je puis supposer de mon côté, que celui qui par sa décomposition me donne, soit une acétone, soit un éther cétonique, est formé d'*une* molécule de chlorure ferrique FeCl_3 et de *deux* molécules de chlorure acide soudées entre elles avec perte d'*une* molécule d'acide chlorhydrique. J'en ai conclu d'abord qu'il convenait d'employer deux molécules de chlorure acide pour une de FeCl_3 . Cependant cette proportion est un peu trop forte, principalement quand on opère sur un chlorure acide de poids moléculaire peu élevé, comme le chlorure de propionyle ou le chlorure de butyryle. En effet, dans ce cas, tout le chlorure ferrique ne se dissout pas et par suite devient au moins inutile. En général, pour une molécule de perchlorure de fer il est bon d'employer de *deux* à *trois* molécules de chlorure acide.

Dans un ballon pouvant s'adapter à un réfrigérant ascendant on verse d'abord le chlorure acide, puis le perchlorure de fer anhydre (1). On agite pendant quelque temps en refroidissant, s'il est besoin, jusqu'à ce que le perchlorure de fer soit en grande partie dissous. Ensuite on chauffe doucement au bain-marie jusqu'à 40° ou 50°. Il faut, pour bien suivre la réaction, avoir soin de recueillir dans un flacon taré l'acide chlorhydrique qui se dégage. Quand on a ainsi recueilli à peu près une molécule d'acide chlorhydrique pour deux molécules de chlorure acide, on arrête l'opération, et on laisse refroidir le mélange avant de procéder à sa décomposition. Si on poussait la réaction plus loin, le dégagement d'acide carbonique deviendrait de plus en plus abondant, et on obtiendrait une grande quantité de produits plus complexes, qu'il serait difficile de séparer du perchlorure de fer.

(1) J'ai essayé d'ajouter le perchlorure de fer par petites portions, mais j'ai constaté que, par suite de l'état sirupeux que prend bientôt le liquide, une grande partie du chlorure métallique ne se dissout pas, et par suite reste sans action utile.

§ II

DÉCOMPOSITION PAR L'EAU DU PRODUIT DE LA RÉACTION DU
PERCHLORURE DE FER SUR LES CHLORURES ACIDES
NORMAUX DE LA SÉRIE GRASSE. NOUVELLE MÉTHODE DE
PRÉPARATION DES ACÉTONES.

La décomposition par l'eau du produit dont je viens de décrire la préparation fournit un nouveau moyen de se procurer bon nombre d'acétones de la série grasse. Ce moyen, je l'avoue, ne présente pas une supériorité marquée sur les procédés ordinaires ; il peut cependant être employé parfois sans trop de désavantage. Si en effet les méthodes de préparation des acétones sont nombreuses, il n'en est guère qui ne présentent quelques inconvénients, ou qui ne soient limitées à une certaine catégorie. Un rapide aperçu des principaux procédés pourra nous en convaincre.

Le plus anciennement connu et le plus ordinairement employé, au moins dans la série grasse, est, on le sait, la distillation sèche des sels organiques de chaux ou de baryte. Mais par ce moyen on obtient un mélange d'hydrocarbures, d'aldéhydes et d'acétones diverses, qu'il est parfois assez difficile de séparer ; et de plus, les rendements sont loin d'être bons, en raison même du nombre des produits qui se forment.

La méthode de MM. Pébal et Freund ⁽¹⁾ qui consiste à traiter les chlorures acides par les composés organométalliques est, à coup sûr, fort élégante, mais, avec de précieux avantages, elle présente aussi des difficultés pratiques qu'on ne saurait négliger.

La décomposition par la baryte des éthers cétoniques de la forme $R\text{-CO-CR'R''-COO-C}^2\text{H}_5$, (R ., R' , R'' pouvant être

(1) *Répertoire de chimie pure*, t. III, p. 11 (1861).

identiques ou différents), permet également de réaliser la synthèse d'un certain nombre d'acétones (1). Mais, comme jusqu'ici on n'avait préparé que les éthers cétoniques dans lesquels R est ou un groupe méthyle ou un groupe éthyle, ce nombre était relativement restreint. Je décrirai plus loin une méthode presque générale de préparation des éthers de cette catégorie, ce qui donnera probablement à ce procédé une plus grande extension.

M. A. Combes (2) a fourni également un bon moyen d'obtenir plusieurs acétones de la série grasse, en montrant que par la potasse on arrive à scinder très facilement les diacétones de la forme $\text{CH}^3\text{-CO-CRR}'\text{-CO-CH}^3$ en acétate de potassium et acétone de la forme $\text{CH}^3\text{-CO-CRR}'$. Il faut évidemment rattacher à ce dernier procédé la décomposition de toutes les nouvelles diacétones, dont M. Claisen (3) a décrit dernièrement la préparation.

La méthode que je vais indiquer dans ce paragraphe est propre à donner seulement des acétones symétriques ; mais nous verrons plus loin que, convenablement modifiée, elle pourra, directement ou indirectement, fournir bon nombre d'acétones asymétriques.

Lorsque le liquide visqueux qui contient ce composé organométallique est bien refroidi, on le verse peu à peu dans une grande quantité d'eau bien froide. Il tombe d'abord au fond ; mais bientôt des bulles gazeuses d'acide carbonique et d'acide chlorhydrique viennent crever à la surface en amenant avec elles une huile qui surnage. Quand la décomposition du liquide visqueux est complète, on peut, si l'on veut, décanter cette huile, et, avant de la distiller, la laver

(1) Voir *Dictionnaire de chimie* de Wurtz. Supplément 1^{re} partie, p. 30.

(2) A. COMBES. *Thèse inaugurale*, p. 53 et *Bulletin de la Société chimique*, t. 48, p. 611.

(3) L. CLAISEN. *Sur l'introduction des radicaux acides dans les molécules des acétones*. *Bulletin de la Société chimique*, 1889, 3^e série, t. I, p. 496.

une ou deux fois avec de l'eau, pour enlever en grande partie le chlorure ferrique dissous. Dans ce cas, on aura soin de ne pas jeter ces eaux de lavage sans les avoir soumises quelque temps à la distillation, car elles retiennent toujours une certaine quantité d'acétone. Mais, si on ne se propose pas de recueillir les produits plus condensés, qui accompagnent toujours l'acétone cherchée, et, si cette acétone n'a pas un point d'ébullition trop élevé, il suffit de distiller immédiatement le mélange d'huile, d'eau et de chlorure de fer. L'acétone passe dès le commencement avec la vapeur d'eau, et, si l'on s'arrête à temps, elle est presque complètement pure (1). Les dernières gouttes pourront tout au plus contenir un peu de produits plus condensés.

Ces produits, dont le point d'ébullition est beaucoup plus élevé que celui de l'acétone simple, présentent avec la diacétone de M. A. Combes une analogie frappante : ils donnent avec l'acétate de cuivre un précipité bleu clair, soluble dans le chloroforme. Ces liquides contiennent donc vraisemblablement une diacétone. Comme l'étude de ces composés rentre plutôt dans le travail de M. A. Combes que dans le mien, je me contente de les signaler en passant.

Pour vérifier la généralité de cette nouvelle méthode de préparation des acétones normales, je l'ai expérimentée sur trois chlorures acides normaux de poids moléculaire différent.

*1° Produit de la réaction du chlorure ferrique
sur le chlorure de propionyle.*

Avec le chlorure de propionyle, j'ai obtenu une huile plus légère que l'eau, d'une odeur pénétrante et agréable. Séchée

(1) Pourtant, comme tout le chlorure acide n'a pas été attaqué par le chlorure ferrique, il se trouve toujours dans l'eau, avec l'acide chlorhydrique, une certaine quantité d'acide organique. On fera donc bien de laver l'acétone avec une solution alcaline, pour lui enlever l'acide qui aurait pu être entraîné par la vapeur d'eau.

sur le chlorure de calcium, cette huile bout à 101°-102°.

Soumise à l'analyse, elle a donné les chiffres suivants :

Matière employée	0gr 2432
Acide carbonique	0, 6201
Eau	0, 2567

Ce qui conduit à la composition centésimale suivante :

Calculé pour C⁵H¹⁰O

C 69,54	69,76
H 11,73	11,62

C'est donc bien la propione ou biéthylcétone que j'ai obtenue. Le rendement a été de 34 % de la quantité théorique. Une partie du chlorure de propionyle a échappé à la réaction, et s'est retrouvé dans l'eau à l'état d'acide propionique.

J'ai essayé de remplacer le chlorure de fer par le chlorure d'aluminium, mais je n'ai recueilli qu'une bien plus faible proportion de propione, et beaucoup plus de ces produits supérieurs que j'ai déjà mentionnés.

2° Produit de l'action du chlorure ferrique sur le chlorure de butyryle.

La réaction du chlorure ferrique sur le chlorure de butyryle m'a fourni un liquide huileux plus léger que l'eau et d'odeur aromatique. Cette huile bout à 142°-144° sous la pression ordinaire. Elle est très facilement entraînée par la vapeur d'eau. Traitée par l'acide nitrique, elle a donné un liquide plus lourd que l'eau, qui n'est autre que le binitropropane de M. Chancel, et qui forme avec la potasse de beaux cristaux jaune de potassium binitropropane CH³-CH²-C (AzO²)² K.

L'analyse du liquide étheré fournit les résultats suivants :

Matière	0 ^{gr} 2614
Acide carbonique	0,7052
Eau	0,2972

Soit en centièmes

Calculé pour C⁷H¹⁴O

C 73,22	73,68
H 12,62	12,28

Le rendement a été encore cette fois de 34 à 35 % de la quantité théorique, et une partie du chlorure acide a échappé à la réaction.

En employant le chlorure d'aluminium au lieu du chlorure de fer, j'ai obtenu une plus forte proportion de butyrone que je n'avais obtenu de propione, moindre pourtant qu'avec le perchlorure de fer. Il semble donc que l'action de ces deux chlorures se rapproche d'autant plus que le chlorure acide a un poids moléculaire plus considérable.

3° Produit de l'action du chlorure de fer sur le chlorure d'heptoyle.

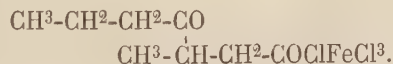
Avec le chlorure d'heptoyle, la réaction m'a donné de l'*œnanthylone* ou *bihexylcétone*, en cristaux parfaitement blancs, fusibles vers 29° et bouillant à 253°-254° sous la pression ordinaire.

Quand on distille séparément l'huile encore souillée de chlorure de fer, il convient de faire cette opération dans le vide, pour éviter une décomposition qui pourrait être provoquée par le chlorure métallique. On aura soin également d'enlever les dernières traces d'acide heptylique au moyen d'une solution alcaline ; sans cela, l'acétone cristalliserait difficilement.

Ces trois exemples suffisent-ils pour établir la généralité de cette nouvelle méthode de préparation des acétones ? Il est difficile de ne pas l'admettre, surtout si l'on rapproche de ces expériences celles que je décrirai dans la suite. On verra en effet que certains chlorures acides arborescents, traités de la même façon, donnent encore des résultats analogues.

Comment doit-on interpréter la réaction ? Puisque deux molécules de chlorure acide se soudent avec perte d'une molécule d'acide chlorhydrique, on peut supposer avec vraisemblance qu'il se forme un composé organométallique répondant à la formule générale $C^nH^{2n-3}O^2ClFeCl^3$. Lorsque ce composé est traité par l'eau, il perd une molécule d'acide chlorhydrique et une d'acide carbonique, et le perchlorure de fer se dissout dans la masse liquide. On doit remarquer en effet que l'acide chlorhydrique qui se dégage pendant la réaction ne provient pas d'une réduction du perchlorure de fer, puisque ce corps n'est point transformé en protochlorure.

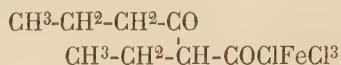
Mais de quelle manière s'est faite la soudure des molécules de chlorure acide ? C'est ce que ne saurait nous expliquer complètement la réaction que nous venons d'étudier. En effet prenons pour exemple ce qui se passe avec le chlorure de butyryle $CH^3-CH^2-CH^2-COCl$. Admettons qu'il se soit fait une combinaison moléculaire de la forme $CH^3-CH^2-CH^2-COClFeCl^3$, et demandons-nous sur quel groupe hydrocarboné est venue se fixer la seconde molécule de chlorure acide. Nous pouvons exclure le deuxième ; car, le produit final de la réaction, ayant tous les caractères de la butyrone ou bipropylcétone linéaire, ne saurait provenir de la décomposition du groupement



Mais il nous est impossible encore de dire si c'est sur le groupe méthyle CH^3 ou sur le dernier groupe méthylène CH^2 , que s'est faite la soudure. En effet, que le composé organométallique ait la formule linéaire



ou la formule arborescente



le résultat sera toujours le même, quand on le traitera par l'eau : le groupement COClFeCl^3 sera remplacé par H, il se dégagera $\text{HCl} + \text{CO}^2$, et il restera un corps répondant à la formule



Mais ce que l'action de l'eau ne saurait nous indiquer, l'action de l'alcool absolu nous le fera voir d'une façon évidente.

§ III

ACTION DE L'ALCOOL ABSOLU SUR LE COMPOSÉ ORGANO-MÉTALLIQUE. PRÉPARATION DE NOUVEAUX ÉTHERS ET DE NOUVEAUX ACIDES β . CÉTONIQUES.

Aperçu historique sur les éthers et les acides cétoniques.

On connaît depuis longtemps déjà des éthers et des acides qui possèdent la fonction cétonique ; on les désigne sous le nom de α . β . γ . δ ... cétoniques, suivant la place du groupe fonctionnel CO par rapport au groupe CO^2 de l'acide ou de l'éther.

Ainsi pour ne citer que les types de chacun de ces composés, Berzélius a obtenu l'acide pyruvique ou α . acétylcarbonique $\text{CH}^3\text{CO}-\text{COOH}$, par la distillation de l'acide tartrique, et Oppenheim ⁽¹⁾ a éthérifié cet acide par l'iodure de méthyle; — Geunther a préparé l'éther acétylacétique (β . cétonique) $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOC}^2\text{H}_5$ par l'action du sodium sur l'acétate d'éthyle; cet éther, étudié par Franklaud et Duppa, puis par W. Wislicenus, a fourni à Ceresole ⁽²⁾ l'acide acétylacétique; — Conrad ⁽³⁾ en décomposant par la baryte l'éther acétylsuccinique a obtenu l'acide acétylpropionique (γ . cétonique) $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, identique avec l'acide lévulique précédemment préparé par De Grote et Tollens ⁽⁴⁾; — enfin L. Wolf ⁽⁵⁾ a préparé l'acide acétylacrylique, (γ .cétonique non saturé), $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO H}$, en traitant par la lessive de soude l'acide β . bromo-lévulique.

C'est à dessein que je n'ai pas mentionné dans cette énumération l'acide autrefois improprement appelé acide acétonique, qui a permis à MM. Grimaux et Adam de faire leur belle synthèse de l'acide citrique. Ce composé n'est point cétonique; aussi le désigne-t-on maintenant avec plus de raison sous le nom d'acide oxyisobutyrique.

En général les éthers et les acides α . et γ . cétoniques se préparent, soit par le traitement d'un cyanure acide, d'un acide bromé ou chloré, soit par la décomposition d'un éther bicarbonique, soit par l'enlèvement d'une molécule d'acide bromhydrique aux éthers ou aux acides cétoniques bromés. Quant aux éthers β . cétoniques, ils ont été jusqu'ici presque exclusivement obtenus par l'action du sodium sur les éthers

(1) A. OPPENHEIM. *Ein Aether der Brenztraubensäure* Berichte 5, p. 1051.

(2) CERESOLE. *Ueber die Acetessigsäure*. Berichte 15, p. 1871.

(3) MAX. CONRAD. *Ueber Acetsuccinsäure-ester*. Liebig's Ann. 188, 217.

(4) VON GROTE und B. TOLLENS: *Ueber die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Levulinsäure*. Berichte 7, p. 1375.

(5) L. WOLF. *Ueber β . Bromolävulinsäure*. Berichte 20, p. 245.

des acides acétique et propionique. S. W. James ⁽¹⁾ a mis en doute les résultats des expériences de Matthews et Hodgkinson, et déclaré que, pour lui, il n'avait jamais pu obtenir d'éther acétylacétique par le traitement de la cyanacétone.

Mais si, au lieu des acétates et des propionates alcooliques, on emploie des éthers formés par des acides organiques plus riches en carbone, le sodium n'agit plus de la même manière. Hellon et Oppenheim ⁽²⁾, après avoir préparé le β . propionylpropionate d'éthyle, ont essayé de faire réagir le sodium sur les éthers butyrique, isobutyrique et valérique, pour obtenir des homologues de l'éther acétylacétique, mais leur attente a été déçue. J'ai fait moi-même un petit essai dans le même sens, en modifiant légèrement les conditions de l'expérience; je n'ai trouvé également, à la fin de la réaction, que des produits plus condensés, bouillant mal, et sans point fixe d'ébullition.

W. Wislicenus ⁽³⁾ a bien réussi, dans ces derniers temps, à souder par l'action du sodium l'éther acétique à l'éther oxalique ou à l'éther phtalique, et l'éther phénylacétique à l'éther oxalique; mais on doit remarquer que, dans les cas cités, la réaction porte toujours sur un groupe acétique, et que les éthers soudés l'un à l'autre appartiennent à des fonctions très différentes.

L'action de l'alcool absolu sur le composé organo-métallique, dont j'ai décrit précédemment la préparation, va nous fournir un moyen facile d'augmenter considérablement le nombre des éthers et par suite des acides β . cétoniques.

J'indiquerai d'abord le procédé à suivre pour obtenir les éthers, je décrirai la composition et quelques-unes des

(1) J. W. JAMES. *Ueber die synthese des Acetessigäthers aus Cyanacetone*. (Lieb. Ann. Chem. t. 231, p. 245.)

(2) R. HELLON und A. OPPENHEIM: *Ueber Propionylpropionsäureäther*. Berichte. t. 10, p. 699 (1877).

(3) W. WISLICENUS. *Ueber die Vereinigung verschiedener Ester durch Natrium*. (Berichte, t. 20, p. 589.)

propriétés de ceux que j'ai préparés, puis je discuterai la formule qu'il convient de leur assigner. Ce dernier point m'amènera à dire un mot des acides qui leur correspondent.

1^o Préparation d'éthers cétoniques par l'action de l'alcool absolu sur le composé organométallique.

Si au lieu de traiter par l'eau le produit de la réaction du chlorure ferrique sur les chlorures acides normaux, on le traite par l'alcool absolu en excès, il n'y a plus dégagement d'acide carbonique, mais seulement d'acide chlorhydrique. Encore ce dégagement est-il très faible, quand on opère lentement, comme il convient. L'acide chlorhydrique reste alors en dissolution dans la liqueur, ou réagit sur l'excès d'alcool.

Dans une fiole en verre mince on versera d'abord l'alcool absolu, puis on fera couler doucement le long des parois le liquide noir et visqueux obtenu dans la première opération. Ce liquide va au fond et ne réagit que lentement sur l'alcool. Il sera bon de maintenir la fiole dans l'eau froide. De temps en temps, on agitera avec précaution pour éviter un trop grand échauffement, ou bien on laissera la réaction se faire d'elle-même. Au bout de deux à trois heures, lorsque le mélange sera parfaitement homogène, on ajoutera de l'eau et l'on secouera fortement. La température s'élève alors un peu, et toute la masse liquide se colore en rouge brun très foncé, à peu près uniforme. Cependant, en la regardant par réflexion, on distingue nettement deux couches de liquide. Au moyen d'un entonnoir à robinet, on décantera la portion supérieure, on la lavera une fois ou deux, et on la séchera sur le chlorure de calcium avant de procéder à sa distillation. Il arrive parfois qu'au deuxième lavage la portion étherée s'émulsionne, et devienne ainsi impossible à séparer de l'eau. Il suffit alors, pour faire cesser cette émulsion, d'ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Si on distille, même avec un courant de vapeur, la portion inférieure et les eaux de lavage, on ne recueille guère que l'alcool en excès, un peu d'acétone et fort peu d'éther. Il reste pourtant dans le ballon des gouttes d'une huile noire et résineuse, qui ne peut être distillée sans décomposition. On pourra donc, si l'on veut, laisser de côté toute la partie aqueuse.

Lorsqu'on reprendra la première portion bien séchée sur le chlorure de calcium, il sera bon de la distiller dans le vide, du moins *à la fin*. On séparera les premières gouttes qui ne contiennent guère que de l'alcool, et on s'arrêtera quand la masse noire restant dans le ballon se boursoufflera en répandant d'abondantes fumées. Le liquide recueilli sera neutralisé par une solution de carbonate de potassium, et séché de nouveau sur le chlorure de calcium. Quand on le soumettra ensuite à une distillation fractionnée, — il est inutile de la faire dans le vide, — on trouvera deux portions à points d'ébullition nettement tranchés.

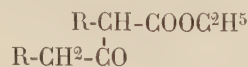
La première se compose de l'éther formé par l'alcool et le chlorure acide non attaqué dans la réaction, et d'un peu d'acétone due à la décomposition du produit organométallique. Cette décomposition, qui explique le dégagement d'*acide carbonique*, a lieu, soit parce que le perchlorure de fer a pris un peu d'humidité, soit plutôt parce que ce corps, agissant comme déshydratant, enlève les éléments de l'eau aux composés organiques, et provoque ainsi la formation des résines qui constituent le résidu de l'opération. En effet, le dégagement d'acide carbonique devient d'autant plus abondant qu'on pousse plus loin la réaction, et qu'il se forme une plus grande quantité de produits résineux.

La seconde portion, bouillant de 60° à 80° au-dessus de la première, contient en majeure partie un corps éthéré correspondant à la formule générale $C^nH^{2n-2}O^3$. Ce corps a été formé par la substitution d'un groupe oxéthyle C^2H^5O au chlore du composé organométallique

$C^nH^{2n+4}-CO-C^nH^{2n}-COClFeCl^3$; c'est donc un éther cétonique répondant à la formule linéaire



ou bien à la formule arborescente



Il reste une petite quantité d'un liquide à point d'ébullition plus élevé, qui doit correspondre à ces diacétone dont j'ai parlé précédemment. Je ne m'en suis pas occupé jusqu'ici.

Je dirai tout de suite, pour n'y pas revenir, que le rendement en éther a été ordinairement de 15 à 20% de la quantité théorique calculée d'après le poids du chlorure acide mis en expérience. Il est, on le voit, beaucoup plus faible que dans la préparation des acétone (32 à 34%). Cela ne doit pas nous étonner, puisqu'il se forme toujours une certaine quantité de ce dernier composé, avant même qu'on ne traite par l'alcool absolu le produit organométallique. — Pour séparer l'acétone ainsi formée du premier éther, qui bout parfois à peu près à la même température que celle-ci, il suffira de chauffer le mélange avec de la lessive de soude très concentrée dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Cela permettra en même temps de retrouver l'acide non utilisé.

2° Notions sur la composition et quelques-unes des propriétés des éthers cétoniques préparés au moyen des chlorures acides normaux (1).

Méthylpropionylacétate d'éthyle, ou α . propionylpropionate d'éthyle $C^8H^{14}O^3$.

Le traitement du chlorure de propionyle par le perchlorure

(1) Je désignerai ces éthers par leur véritable nom, bien que ce soit seulement dans les pages suivantes que j'en établirai la justesse.

de fer, puis par l'alcool absolu, m'a donné, outre le propionate d'éthyle et la propione ou biéthylcétone, un liquide incolore, très mobile, d'une agréable odeur éthérée. Ce liquide bout presque sans décomposition à 196°-197° sous la pression ordinaire. Sa densité à 0° est de 0,9987.

L'analyse m'a fourni les chiffres suivants :

Matière.	0 ^{gr} 300
Acide carbonique.	0, 6695
Eau.	0, 2453

Soit en centièmes :

Calculé pour C⁸H¹⁴O³

C 60,86	60,75
H 9,02	8,86

Je l'ai dit plus haut, MM. Hellon et Oppenheim ont déjà préparé cet éther par l'action du sodium sur le propionate d'éthyle. Bien que la densité 0,9948 et le point d'ébullition 199° assignés par ces savants au liquide obtenu soient un peu différents de ceux du mien, j'ai tout lieu de croire que ces deux éthers sont identiques, et que le point d'ébullition donné par moi peut être adopté. Tout le liquide sur lequel ont porté mes analyses a passé entre 196°-197°, et je me suis servi d'un thermomètre vérifié, et plongeant tout entier dans la vapeur.

Ethylbutyrylacétate d'éthyle ou *α. butyrylbutyrate d'éthyle* C¹⁰ H¹⁸ O³.

L'éther cétonique obtenu au moyen du chlorure de butyryle est un liquide incolore, ou très légèrement ambré ; son odeur rappelle un peu celle de la butyrone. Il ne cristallise pas même à la température produite par l'évaporation

du chlorure de méthyle. Il bout avec une très légère décomposition à 217°-219° sous la pression ordinaire. Sa densité à 0° est de 0,9713.

La faible décomposition qu'il éprouve au moment où il se met à bouillir m'a empêché d'obtenir exactement sa densité de vapeur ; j'ai trouvé au moyen de l'appareil de Meyer, à la température de l'ébullition du mercure, 5,65 et 5,55 au lieu de 6,44.

A l'analyse j'ai obtenu les résultats suivants :

I	Matière employée. . . .	0 ^{gr} 3718
	Acide carbonique. . . .	0 , 8728
	Eau.	0 , 3196
II	Matière employée. . . .	0 ^{gr} 4149
	Acide carbonique. . . .	0 , 9766
	Eau.	0 , 3643

Ce qui correspond à la composition centésimale :

	I	II	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ³
C	64,01	64,2	64,51
H	9,96	9,75	9,67

Je dois dire que M. A. Combes a déjà signalé la formation d'un corps qui « présente une composition voisine de celle de l'éther butyrylbutyrique » (1) quand on traite par l'alcool absolu le produit de la réaction du chlorure d'aluminium sur le chlorure de butyryle. Cela ne doit pas nous étonner, puisque, je l'ai indiqué précédemment, on obtient toujours une certaine quantité de butyrone, lorsqu'on traite par l'eau le composé C⁸H¹³O²Cl⁴Al.

(1) A. COMBES. *Thèse inaugurale*, p. 72.

Amylheptoylacétate d'éthyle ou α . heptoylheptoylate
d'éthyle $C^{16}H^{30}O^3$

Le composé étheré fourni par la réaction du chlorure de fer sur le chlorure d'heptoyle est un beau liquide, incolore quand il vient d'être distillé, faiblement ambré quelque temps après. Son odeur ressemble un peu à celle de l'œnanthol. Il bout presque sans décomposition à 200° - 203° sous la pression de 20 millimètres de mercure, ou à 290° - 292° sous la pression ordinaire. Lorsqu'il est bien exempt d'œnanthylone, on ne peut le faire cristalliser, même au moyen du chlorure de méthyle bouillant. Sa densité à 0° est de 0,9167.

L'analyse m'a donné les chiffres suivants :

Matière employée,	0 ^{gr} 2339
Acide carbonique.	0, 6115
Eau.	0, 240

Ou en centièmes :

Calculé pour $C^{16}H^{30}O^3$

C 71,26	71,11
H 11,37	11,11

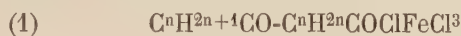
Cette analyse a été faite sur un produit qui pouvait contenir encore de légères traces d'œnanthylone.

Ces trois exemples me semblent démontrer suffisamment que cette méthode de préparation des éthers cétoniques au moyen des chlorures acides à chaîne linéaire, — le chlorure d'acétyle excepté, — est aussi générale que celle de la préparation des acétones décrite en commençant. La stabilité assez grande des produits obtenus permet de penser que, même avec des chlorures acides plus élevés, on pourra obtenir des éthers répondant à la formule générale $C^nH^{2n-2}O^3$.

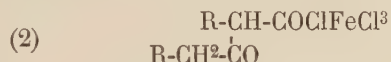
3^o Formule de constitution des éthers cétoniques
décrits ci-dessus.

Si nous pouvons établir quelle est la formule de constitution qui convient aux éthers obtenus, nous aurons établi en même temps celle du composé organométallique qui les fournit quand on le traite par l'alcool, ou qui par l'eau donne les acétones ; nous aurons répondu à cette question que nous posions dans le paragraphe précédent : à quel carbone se rattache le radical acide RCO devenu libre après le départ du chlore sous forme d'acide chlorhydrique ?

Nous l'avons vu, il n'y a que deux hypothèses possibles : ou bien cette formule est linéaire,

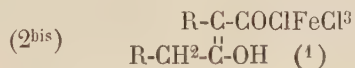


ou bien arborescente de la façon suivante,



Dans la première hypothèse, les éthers devraient être $\gamma.\delta.\eta.$ cétoniques suivant la complexité du chlorure acide employé ; dans la seconde, ils seraient toujours $\beta.$ cétoniques.

Toutes les expériences que j'ai faites sur le butyrylbutyrate d'éthyle me conduisent à préférer la seconde. Je n'ai point la prétention de préciser la place de l'hydrogène acide, et d'établir que la formule (2) devrait s'écrire



(1) Cependant le fait que les chlorures acides, qui ont le groupement terminal $\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \end{array} > \text{CH-COCl}$, ne donnent pas lieu, nous le verrons bientôt, à la même réaction, pourrait bien être invoqué en faveur de cette dernière manière de voir.

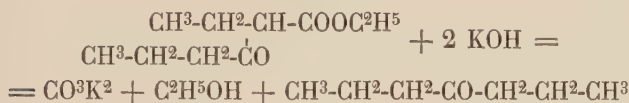
De l'avis de tous les chimistes, l'éther acétylacétique $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-COOC}^2\text{H}^5$ est un éther β .cétonique. Or, l'éther butyrylbutyrique mérite d'être rapproché de ce corps à cause des réactions auxquelles il donne lieu.

1° Si l'on fait agir sur lui l'ammoniaque aqueuse, il fournit, comme l'éther acétylacétique, deux composés, dont l'un semble insoluble dans l'eau, — (je dis semble insoluble, car si on l'agite avec une nouvelle solution ammoniacale, la partie huileuse diminue peu à peu, ce qui arrive également avec l'éther acétylacétique) — l'autre très soluble dans l'eau chaude cristallise par refroidissement ou évaporation du dissolvant en belles aiguilles blanches, fusibles à 92°. Cette réaction, je l'avoue, indique la présence d'un groupe cétonique et non la place qu'il occupe dans la molécule. Je ne la cite que pour compléter la comparaison entre les deux éthers.

2° Si l'on projette dans l'éther butyrylbutyrique du sodium en petits morceaux, il se produit un vif *dégagement d'hydrogène*, la température s'élève, et il se forme un composé sodé, (comme avec l'éther acétylacétique), sur lequel on peut faire réagir soit un iodure alcoolique, soit un chlorure acide. J'ai déjà essayé l'action du chlorure de butyryle sur ce composé sodé, et obtenu un liquide bouillant à une température beaucoup plus élevée que le butyrylbutyrate d'éthyle. On ne comprendrait guère cette réaction, s'il n'y avait un hydrogène rendu acide par le voisinage immédiat de deux groupes électro-négatifs.

3° Une autre réaction ne me semble pas moins caractéristique, ou plutôt me paraît décisive : je veux parler de l'action de la soude ou de la baryte hydratée sur le butyrylbutyrate d'éthyle. Si l'on essaye de saponifier cet éther pour avoir l'acide libre, il faut prendre les plus grandes précautions pour éviter toute élévation de température. Pour peu que l'on chauffe, même au bain-marie, immédiatement la liqueur se trouble et l'odeur est considérablement

modifiée. Pour bien me rendre compte de ce changement, j'ai ajouté à une assez grande quantité de butyrylbutyrate d'éthyle, une fois une solution de potasse aqueuse, une autre fois une solution de potasse alcoolique, j'ai chauffé au bain marie vers 60°; dans les deux cas le liquide s'est troublé aussitôt, et il s'est fait un dépôt abondant, que j'ai séparé par filtration. Ce dépôt traité par l'acide sulfurique a donné de l'acide carbonique. La partie huileuse qui surnageait a été lavée et séchée sur le chlorure de calcium, puis distillée; elle a passé de 140° à 145° et elle a donné toutes les réactions de la butyrone ou bipropylcétone. Ce résultat peut être traduit par l'équation suivante

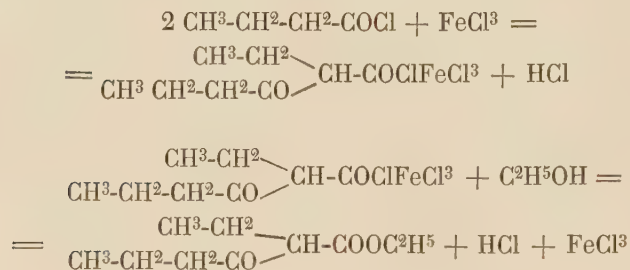


L'acide qui correspond à l'éther butyrylbutyrique est donc très peu stable, tandis que l'éther lui-même peut être distillé presque sans décomposition à la température de 217°-219°. Or, l'on sait que les acides α . cétoniques, comme l'acide pyruvique ou acétylcarbonique $\text{CH}^3\text{-CO-COOH}$, γ . cétoniques, comme l'acide acétylpropionique ou lévulique $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-CH}^2\text{-COOH}$, et δ . cétoniques, comme l'acide acétylbutyrique $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-COOH}$, sont passablement stables, tandis que les acides β .cétoniques comme l'acide acétylacétique $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-COOH}$, ne le sont qu'à l'état de combinaisons étherées.

On peut donc conclure que le butyrylbutyrate d'éthyle est un éther β .cétonique et que, par conséquent, c'est au carbone le plus voisin du groupe très électro-négatif — CO Cl FeCl³ que se fixe le radical $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CO}$ de la seconde molécule entrée en réaction.

Dès lors, les transformations successives qui se sont pro-

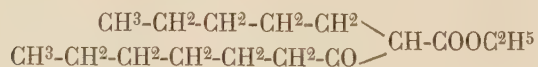
duites avec le chlorure de butyryle, peuvent se résumer dans les équations suivantes :



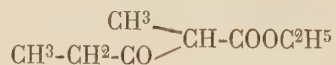
Cette manière de voir trouve encore une confirmation dans les recherches récentes de MM. Wislicenus et Claisen. En effet, ces chimistes ont montré que, si l'on fait réagir, au moyen du sodium ou de l'éthylate de sodium, soit un éther sur un éther, soit un éther sur une acétone, c'est toujours sur le carbone voisin d'un groupe électro-négatif CO ou CO² que se fait la soudure.

Ce que je viens de dire du butyrylbutyrate d'éthyle doit s'appliquer également à l'α.heptoylheptoylate ainsi qu'à l'α.propionylpropionate. Tous deux donnent lieu aux mêmes réactions.

La formule de constitution de l'α.heptoylheptoylate d'éthyle sera donc



et celle de l'α.propionylpropionate d'éthyle



Cette dernière a déjà été attribuée par A. Hantzsch et

O. Wohlbrück⁽¹⁾ au produit obtenu par Hellon et Oppenheim.

4. Acides β .cétoniques

Je serai bref sur les acides β .cétoniques. Leur trop facile décomposition en acide carbonique et acétone en rend l'étude fort difficile. Pour éviter cette décomposition, il faudrait probablement les maintenir à une température qu'il n'est pas toujours facile de conserver. Néanmoins, j'ai essayé de les préparer de plusieurs manières, mais je me suis bien vite convaincu que la seule vraiment pratique est celle dont Ceresole⁽²⁾ s'est servi pour obtenir l'acide acétylacétique. Le point essentiel est d'éviter toute élévation de température pendant la suite des opérations.

Sur une solution aqueuse de potasse j'ai versé quelques grammes d'éther butyrylbutyrique, et j'ai agité de temps à autre. Au bout de quatre jours, la couche huileuse avait disparu presque toute entière. J'ai alors filtré le liquide, et je l'ai versé peu à peu dans de l'acide sulfurique étendu et refroidi par de la glace. Ensuite j'ai enlevé au moyen de l'éther ordinaire l'acide devenu libre. Après l'évaporation de l'éther, le résidu a été traité par l'eau et le carbonate de baryum. La solution filtrée du sel de baryum de l'acide α .butyrylbutyrique a été évaporée dans le vide sec. Avant même que l'évaporation ne fut complète, la décomposition était déjà fort avancée, une couche huileuse à odeur de butyrone s'était formée à la surface ; mais sous cette couche huileuse on voyait nettement un grand nombre de petits cristaux lamellaires, réunis en houppes et fortement biréfringents. Mis en présence de l'air, ils se décomposaient assez vite. J'en ai eu trop peu pour en faire l'analyse.

(1) A. HANTZSCH und OLGA WOHLBRÜCK : *Ueber den sogen. Propionsäureäther*, *Berichte*, t. 20, p. 1320.

(2) CERESOLE. *Ueber die Acetessigsäure*. *Berichte*, t. 15, p. 1871.

CHAPITRE II

ACTION DU PERCHLORURE DE FER SUR LES CHLORURES ACIDES ARBORESCENTS. ACÉTONES ET ÉTHERS β , CÉTONIQUES.

Le premier chlorure acide à chaîne arborescente sur lequel j'ai fait des expériences nombreuses et variées, est le *chlorure d'isobutyryle* $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{CH-CO Cl}$. J'espérais obtenir l'isobutyronone, et l'éther cétonique correspondant, mais mon attente a été complètement déçue. Je ne saurais dire si j'ai eu même des traces d'isobutyronone ou d'éther. Et cependant, j'ai traité le chlorure d'isobutyryle tantôt seul, tantôt dilué avec du chloroforme; toujours le résultat a été le même: j'ai recueilli en faible proportion un mélange de liquides à odeur de rose et de thym, en partie chlorés, bouillant entre 190° et 230° et une grande quantité d'une résine noire, qui se boursoufle et se décompose quand on essaye de la distiller. Pour éviter de faire cette distillation en présence de chlorure de fer, j'ai bien essayé de précipiter ce métal par une lessive alcaline, et même par une solution de carbonate de potassium, mais l'état floconneux du précipité ne m'a pas permis d'isoler plus facilement les produits de la première réaction.

Il est à remarquer que le perchlorure de fer est en partie

réduit par le chlorure d'isobutyryle, ce qui n'a pas lieu avec les chlorures acides normaux.

Au moment de mes premières expériences sur le chlorure d'isobutyryle, je ne me demandais pas en quel point se fait la soudure des deux molécules. — Je m'occupais alors exclusivement de la recherche des acétones. — Lorsque je me fus convaincu, en étudiant les éthers β . cétoniques, que cette soudure se fait sur le carbone voisin du groupe COCl , je pensai que la présence d'un seul hydrogène rattaché à ce carbone dans le chlorure d'isobutyryle pouvait être la cause de cette différence profonde, que je constatais entre les chlorures acides normaux et le corps en question.

Pour vérifier mon hypothèse, je préparai du chlorure de valéryle avec un acide ayant un pouvoir rotatoire assez faible, ($2^{\circ}15'$ sur une longueur de $0^{\text{m}}40$), et possédant, par conséquent, en majeure partie le groupement terminal $\text{CH}^2\text{-COCl}$; puis je fis réagir le perchlorure de fer sur ce chlorure acide. La réaction s'opéra dans les mêmes conditions qu'avec les chlorures acides normaux, sauf qu'il y eut un plus grand dégagement de gaz combustible (CO). Comme il se produit toujours de l'acétone, et que je désirais avant tout me procurer l'éther cétonique en quantité suffisante pour le bien caractériser, je ne traitai pas le produit par l'eau, mais bien par l'alcool absolu. Ensuite, quand j'eus fractionné le liquide éthéré préalablement séparé par l'eau, lavé et séché, comme je l'ai dit plus haut, je pris toute la portion passant au-dessous de 200° . Cette portion devait se composer de valérate d'éthyle, de valérone, et de valérylvalérate d'éthyle; je la fis bouillir avec de la potasse, et j'obtins un liquide très mobile, d'une odeur agréable, et dont le point d'ébullition est de $165^{\circ}\text{-}167^{\circ}$.

J'en ai fait l'analyse ; elle m'a donné les résultats suivants :

Matière.	0 ^{gr} 260
Acide carbonique.	0, 723
Eau.	0, 2855

Soit en centièmes

Calculé pour $C^9H^{18}O$

C 75,83.	76,05
H 12,20.	12,67

Ce n'était donc pas autre chose que de la *valérone* contenant peut-être encore des traces d'éther non saponifié.

Ce résultat me permettait d'espérer que j'aurais également l'éther β . cétonique. Le liquide bouillant au-dessus de 200° fut soigneusement neutralisé par une solution de carbonate de potassium, puis séché et fractionné. La majeure partie passa à 232°-234° sous la forme d'un liquide très légèrement ambré, à odeur de valérone. Sa densité à 0° est de 0,9492. L'analyse de ce corps a fourni les chiffres suivants.

	I	II
Matière.	0 ^{gr} 2792	0 ^{gr} 2570
Acide carbonique.	0, 6885	0, 6341
Eau.	0, 2418	0, 2233

Ou en centièmes

	I	II	Calculé pour $C^{12}H^{22}O^3$
C 67,25	67,28.		67,28
H 9,62	9,64.		10,28

Ces nombres sont un peu faibles pour l'hydrogène, je l'avoue, mais ne sont-ils pas assez approchés pour que je

sois en droit de conclure que j'ai bien obtenu le *valérylvalérate d'éthyle*? Je ne le crois vraiment pas. Il faut bien se rappeler en effet que l'acide valérique dont je me suis servi pour préparer le chlorure avait encore un pouvoir rotatoire de $2^{\circ}15'$, et que par conséquent le chlorure de valéryle contenait une petite portion de chlorure actif. Cette portion si petite qu'elle fût, devait me donner des produits analogues à ceux que j'ai signalés dans la réaction du chlorure d'isobutyryle. C'est à la présence de ces produits, très légèrement chlorés⁽¹⁾, que j'attribue les écarts fâcheux, il est vrai, des analyses précédentes. L'expérience que je rapporterai tout à l'heure justifiera, ce me semble, cette supposition. Il convient d'ajouter que le valérylvalérate d'éthyle présente tous les caractères des éthers β . cétoniques : traité par le sodium il perd de l'hydrogène, par la potasse il se transforme en valérone avec élimination d'acide carbonique.

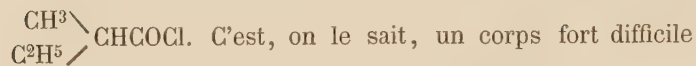
Dans la réaction du chlorure de fer sur le chlorure de valéryle, j'ai obtenu en outre un corps bien cristallisé, très soluble dans l'alcool fort, peu dans l'alcool hydraté, insoluble dans l'eau. Ce corps fond à 147° ; il n'a ni réaction acide, ni réaction basique.

Malheureusement je n'en ai pas eu une quantité suffisante pour l'étudier. C'est en vain que j'ai tenté d'en préparer davantage ; soit parce que le chlorure de valéryle dont je disposais n'avait pas la même composition que le premier, soit parce que j'ai opéré autrement, je n'ai rien pu obtenir.

Il me restait à voir comment se comporterait vis à

(1) J'ai dosé le chlore resté dans le valérylvalérate d'éthyle après sa complète neutralisation par le carbonate de potassium, j'en ai trouvé 0,45 %. Cette impureté explique suffisamment l'écart signalé dans les analyses précédentes. Dans une portion du produit mal défini que fournit le chlorure d'isobutyryle j'ai trouvé jusqu'à 6,47 % de chlore.

vis du chlorure ferrique le chlorure de valéryle actif



à préparer ; aussi n'ai-je pu m'en procurer d'une pureté parfaite. Cependant j'ai tout lieu de croire qu'il se comporterait comme le chlorure d'isobutyryle. En effet une expérience que j'ai faite avec du chlorure de valéryle, dont l'acide avait un pouvoir rotatoire de $13^{\circ}40'$ sur une longueur de 0^m40, m'a donné un produit présentant les plus grandes analogies avec celui que fournit le chlorure d'isobutyryle : même odeur, même absence de point fixe d'ébullition, etc., et de plus une forte portion de résine.

Ces résultats confirment, ce me semble, tout ce que j'ai dit plus haut sur la position du groupe hydrocarboné, auquel vient se rattacher le radical d'une deuxième molécule de chlorure acide. Si cette soudure se faisait sur tout autre carbone que celui qui occupe la position α , on ne voit pas pourquoi il y aurait une telle différence dans la manière d'agir des divers chlorures. Or l'expérience démontre que si le carbone placé en α est un carbone tertiaire $= \text{CH-COCl}$, la soudure se fait d'une façon non encore déterminée, mais à coup sûr la structure moléculaire devient plus compliquée, et la condensation plus considérable : c'est ce qui arrive avec les chlorures d'isobutyryle et de valéryle actif. Au contraire si ce carbone est secondaire $-\text{CH}^2-\text{COCl}$ la soudure a lieu également bien, et de la même façon, que le chlorure ait une chaîne arborescente ou une chaîne linéaire. C'est donc bien à ce carbone que vient se rattacher le radical de la seconde molécule, et c'est toujours, dans l'un et l'autre cas, un éther β . cétonique que l'on obtient.

CHAPITRE III

ACTION DU PERCHLORURE DE FER SUR UN MÉLANGE DE DEUX CHLORURES ACIDES DIFFÉRENTS. ACÉTONES MIXTES. ÉTHERS β .CÉTONIQUES MIXTES.

Le point qui ressort le plus clairement de tout ce qui a été dit jusqu'ici, c'est que deux molécules d'un *même* chlorure acide se soudent l'une à l'autre pour former un nouveau composé. Il y avait donc tout lieu d'espérer que deux molécules *différentes* pourraient se comporter de la même façon, et donner naissance soit à une acétone asymétrique, soit à un éther β .cétonique mixte. C'était adapter à cette nouvelle méthode les idées qui avaient conduit Williamson à distiller ensemble deux sels de chaux pour obtenir les acétones mixtes, et Wurtz à électrolyser des mélanges de sels alcalins des acides organiques.

Quand je fis mon premier essai, j'étais avant tout préoccupé de la séparation des trois éthers cétoniques dont je prévoyais la formation. C'est pourquoi je choisis un mélange de chlorure de butyryle et de chlorure d'heptoyle. Je pensais que l'éther cétonique mixte, l' α .butyrylheptoylate d'éthyle ou son isomère l' α .heptoylbutyrate d'éthyle, bouillirait à une température moyenne d'environ 255°-257°, et serait par conséquent assez facile à séparer de l' α .butyrylbutyrate d'éthyle bouillant à 217°-219° et de l' α .heptoylheptoylate d'éthyle bouillant à 290°-292°. Et pourtant ce choix n'était pas heureux, j'oubliais que l'œnanthylone bout justement à

peu près à la même température 253°-254°. Cette circonstance m'a créé des difficultés qui m'ont empêché de mener à bonne fin l'expérience que j'avais entreprise. Je n'en donnerai donc pas les résultats, non parceque je les suppose contraires à mes prévisions, mais uniquement parceque les impuretés qui persistent dans le produit obtenu nuiraient à la rigueur de ma démonstration.

Mon second essai a porté sur un mélange de chlorure de propionyle et de chlorure de butyryle. Les difficultés n'ont point encore fait défaut dans ce cas. On s'en rendra parfaitement compte, si l'on pense qu'il devait se produire *au moins* huit composés différents dans la réaction : deux éthers simples par l'action de l'alcool sur les portions des chlorures acides non décomposés, deux acétones simples la propione et la butyrone, deux éthers β .cétoniques simples, une acétone mixte l'éthylpropylcétone, et un éther β .cétonique mixte l' α .propionylbutyrate d'éthyle ou son isomère l' α .butyrylpropionate d'éthyle. Le faible rendement qu'on obtient, le peu de matière dont je disposais, la facilité extrême avec laquelle les acétones s'entraînent mutuellement, venaient encore ajouter à mon embarras. Cependant je crois vraiment qu'il m'est permis d'affirmer que j'ai réussi à faire la synthèse d'une acétone mixte et d'un éther β .cétonique mixte. C'était le seul but que je me proposais d'atteindre, pour mieux faire ressortir la généralité de la méthode que j'ai décrite.

Le traitement des deux chlorures acides a eu lieu comme je l'ai indiqué plus haut. La première portion du liquide éthéré ayant passé entre 100° et 200° a été débarrassée par saponification des éthers butyrique et propionique. Après ce traitement, elle bouillait entre 100° et 145°. En la fractionnant au moyen d'un appareil à boules de M. Auger, je l'ai séparée, *non sans peine*, en trois parties bouillant à 100°-105°, 122°-124°, 140°-144°.

La partie moyenne soumise à l'analyse m'a fourni d'abord les chiffres suivants :

I	Matière	0 ^{gr} 227
	Acide carbonique	0, 5887
	Eau	0, 2264
II	Matière	0, 3176
	Acide carbonique	0, 8241
	Eau	0, 3306

Après deux nouvelles distillations.

III	Matière	0 ^{gr} 2717
	Acide carbonique	0, 7094
	Eau	0, 2987
IV	Matière	0, 227
	Acide carbonique	0, 5944
	Eau	0, 247

Soit en centièmes :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ⁶ H ¹² O
C	70,7	70,7	71,21	71,41	72,00
H	11,08	11,56	12,21	12,09	12,00

Il pouvait rester encore dans le dernier produit analysé des traces de propione ; cependant comme ce liquide ne commençait à bouillir que vers 122°, je crois être en droit de conclure que j'avais, non pas un mélange de deux acétone, mais bien une acétone mixte, l'éthylpropylcétone C²H⁵-CO-C³H⁷. Cette conclusion se trouve confirmée par les résultats que j'ai obtenus avec la partie éthérée, dont il me reste à parler.

L'éther mixte β .cétonique a été beaucoup plus facile à séparer des deux éthers cétoniques simples. En effet après quelques fractionnements de la portion passant entre 200° et 230°, j'ai isolé un liquide bouillant à 207°-209°, dont l'analyse m'a donné les résultats suivants :

Matière	0gr2166
Acide carbonique	0 , 4935
Eau	0 , 180

ou en centièmes

Calculé pour $C^9H^{16}O^3$

C 62,31	62,79
H 9,26	9,30

D'après la théorie, le chlorure de propionyle a pu réagir sur le chlorure de butyryle pour donner un α .*propionylbutyrate d'éthyle*, ou inversement le chlorure de butyryle sur le chlorure de propionyle pour donner un α .*butyrylpropionate d'éthyle*. Il serait, je crois, assez difficile de dire lequel de ces deux isomères a été obtenu, ou en quelle proportion chacun se trouve dans le mélange. La saponification de l'un ou de l'autre fournirait toujours la même acétone, l'éthylpropylcétone.

L' α .*propionylbutyrate* d'éthyle ou α .*butyrylpropionate* d'éthyle $C^9H^{16}O^3$ est un liquide à peu près incolore. Son odeur éthérée rappelle faiblement celle de la butyrone. Sa densité à 0° est de 0,9884 ; elle est sensiblement égale à la moyenne des densités de l' α .propionylpropionate d'éthyle et de l' α .butyrylbutyrate d'éthyle.

J'ai tenté également de faire réagir le perchlorure de fer sur un mélange de chlorure d'acétyle et de chlorure de butyryle. Voici quels furent les résultats de deux opérations. La partie éthérée obtenue par le traitement à l'alcool absolu

ne présenta aucun point fixe d'ébullition de 75° à 120°. Après cela je recueillis du butyrate d'éthyle, de la butyrone, puis une portion passant de 180° à 200°, enfin une quantité assez notable d' α .butyrylbutyrate d'éthyle, 215°-219°, et un peu de produits supérieurs. Il resta dans le ballon une très forte proportion de résine noire, qui se boursoufflait et se décomposait, quand je cherchais à la distiller même dans le vide.

J'ai saponifié par la potasse tout le liquide ayant passé avant 120°; j'ai obtenu une goutte d'un liquide à odeur cétonique, qui a donné la combinaison bisulfite; mais j'en avais trop peu pour déterminer si c'était l'acétone ordinaire $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, ou l'acétone mixte $\text{CH}_3\text{-CO-C}^3\text{H}_7$.

J'ai fractionné la portion qui avait été recueillie entre 180° et 200°. J'ai soumis à l'analyse ce qui passait à 195°-200° (c'est à peu près la température à laquelle devrait bouillir l' α .acétylbutyrate d'éthyle).

Matière	0 ^{gr} 3243
Acide carbonique	0 , 7541
Eau	0 , 2818

soit en centièmes

	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$	pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}^3$
C 63,41	60,75 . . .	64,51
H 9,65	8,86 . . .	9,67

Ces chiffres prouvent bien que je n'avais qu'un mélange où dominait l' α .butyrylbutyrate d'éthyle.

Par saponification du produit analysé et traitement au bisulfite de soude, je n'ai encore obtenu qu'une trop faible quantité de combinaison bisulfite, pour qu'il me fût possible de déterminer la nature de l'acétone. Ce pouvait être simplement un peu d'acétone ordinaire provenant de la

décomposition d'un peu d'éther acétylacétique ou d'un peu d'acétylacétone.

Ces résultats n'avaient pas trop lieu de m'étonner, car je savais déjà que le chlorure d'acétyle ne se comporte pas comme les autres chlorures acides, en présence du perchlorure de fer. C'est ce qui me reste à exposer.

CHAPITRE IV

ACTION DU PERCHLORURE DE FER SUR LE CHLORURE D'ACÉTYLE. NOUVEAU MOYEN D'OBTENIR L'ACIDE DÉHYDRACÉTIQUE.

Le chlorure de fer réagit très facilement sur le chlorure d'acétyle, mais lorsqu'on traite par l'eau ou par l'alcool le produit de la réaction, on ne trouve ni acétone, ni éther acétylacétique, du moins en quantité appréciable. En revanche, on en peut retirer de l'acétylacétone, nettement caractérisée par la coloration rouge intense qu'elle donne avec une solution de chlorure ferrique, et par le précipité bleu clair qu'elle forme en présence de l'acétate de cuivre. Si le chlorure de fer se rapproche par là du chlorure d'aluminium, il s'en distingue nettement par cela que sa réaction sur le chlorure d'acétyle donne encore naissance à une substance, que jamais M. A. Combes n'a trouvée parmi les produits de la réaction du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'acétyle. Cette substance se présente sous forme d'aiguilles soyeuses réunies en houppes; elle fond à 109°, elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans le chloroforme, la ligroïne, l'éther, l'alcool bouillant. Sa solution présente une réaction nettement acide.

Soumise à l'analyse, elle a fourni les chiffres suivants :

Matière.	0 gr 2443
Acide carbonique. . . .	0, 5119
Eau.	0, 0950

Soit en centièmes

C	57,13	H	4,32
---	-------	---	------

Ces chiffres conduisent à la formule $C^8H^8O^4$ pour laquelle

C %	57,14	H %	4,76
-----	-------	-----	------

Or cette formule est celle d'un corps connu depuis longtemps, dont le point de fusion et les propriétés physiques, sont identiques ; je veux parler de l'acide déhydracétique.

Geuther (1), le premier, le retira des résidus de la préparation de l'éther acétylacétique ; Oppenheim (2), L. Haitinger (3), W. H. Perkin (4) en ont fait l'objet d'intéressantes études. Deamstedt et Zimmermann (5) en ont décrit une nouvelle préparation par le chlorure d'acétyle et la pérydine. Enfin tout dernièrement M. Franz Feist (6) en traitant l'acide déhydracétique par l'acide iodhydrique à haute température a obtenu le même dérivé curieux que M. C. Combes (7) avait déjà réussi à préparer par l'action du chlorure de zinc sur le chlorure d'acétyle. Ce corps correspond à l'acide déhydra-

(1) *Jaaresb.*, 1866, p. 207.

(2) *Berichte*, t. 7, p. 935 et t. 9, p. 323 (1874 et 1876).

(3) *Berichte*, t. 18, a p. 452 et p. 1018 (1885).

(4) *Berichte*, t. 18, a, p. 218 et p. 682 (1885).

(5) *Berichte*, t. 19, a, p. 75 (1886).

(6) FRANZ FEIST. *Zur Kenntnis der Dehydracetsäure. Berichte*, t. 22, p. 1570.

(7) *Bulletin de la Soc. chim.* t. 47, p. 371. (1887).

cétique moins une molécule d'acide carbonique : $C^7H^8O^2$.

Malgré tous ces travaux , la constitution de l'acide déhydracétique reste toujours incertaine, et M. Franz Feist, tout en s'appuyant sur celle qu'a formulée M. L. Haitinger , est amené par ses études à en proposer une autre. Il annonce même qu'il publiera prochainement plusieurs observations qui donneront à cette dernière « un haut degré de probabilité ».

Je n'ai pas la prétention de trancher ce différend ; je veux seulement apporter quelques faits , dont il faudra tenir compte pour résoudre cette question.

1^o Préparation de l'acide déhydracétique par l'action du perchlorure de fer sur le chlorure d'acétyle.

Lorsqu'on veut préparer l'acide déhydracétique par l'action du perchlorure de fer sur le chlorure d'acétyle, on procède de la même manière que pour préparer les acétones avec les chlorures acides supérieurs. Mais comme cet acide provient de la condensation de quatre molécules de chlorure d'acétyle avec élimination de trois molécules d'acide chlorhydrique, il convient d'employer quatre molécules de CH^3-COCl pour une de $FeCl^3$.

La réaction commence d'elle-même ; si elle devient trop vive, on refroidit le ballon ; à la fin on chauffe quelque temps au bain-marie, jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique soit sensiblement ralenti. L'opération est terminée quand le flacon où l'on recueille l'acide chlorhydrique a augmenté de 25 à 28 grammes pour 60 grammes de chlorure d'acétyle. Ces chiffres représentent à peu près une molécule d' HCl pour une de CH^3-COCl ; mais les 28 grammes comprennent, outre l'acide chlorhydrique, une certaine quantité de chlorure d'acétyle entraîné. Il se dégage également de l'acide carbonique pendant la réaction.

Quand le ballon est bien refroidi, on traite le liquide épais

qu'il contient, par une petite quantité d'eau. Il ne se dégage alors que peu ou point d'acide carbonique.

Dans mes premiers essais, j'épuisais cette solution aqueuse par le chloroforme ou l'éther, mais comme ces liquides dissolvent le perchlorure de fer avec une extrême facilité, je ne pouvais que très difficilement isoler l'acide déhydracétique : les réactions secondaires qui se produisaient pendant la distillation m'en faisaient perdre la majeure partie. On sait d'ailleurs que, même seul, cet acide ne bout pas sans quelque décomposition. Il vaut donc beaucoup mieux faire l'épuisement par la ligroïne ou essence de pétrole bouillant à 70°-90°. Ce liquide dissout très bien l'acide déhydracétique, surtout à chaud, et il présente en outre l'avantage de n'entraîner qu'une quantité insignifiante de perchlorure de fer.

On chauffe au bain-marie la solution aqueuse mélangée de ligroïne, en ayant soin d'agiter de temps à autre, puis on décante la ligroïne encore chaude, et on en distille une partie. On fait ainsi un deuxième, ou même un troisième épuisement, et enfin on laisse cristalliser l'acide déhydracétique dans une petite quantité de ligroïne. Pour le purifier, il suffit de le faire cristalliser deux ou trois fois au moyen de l'éther ou de l'alcool bouillant.

Comme je l'ai dit, il se forme encore dans cette réaction de l'acétylacétone et des produits résineux. Aussi le rendement en acide déhydracétique n'est pas de 15 % de la quantité théorique. Ce n'est donc pas là une méthode de préparation qui puisse remplacer celle que l'on connaît déjà.

2° Observations sur la constitution de l'acide déhydracétique.

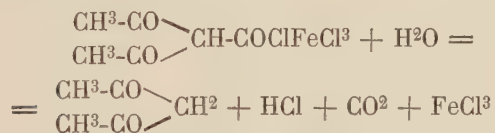
Je dois faire remarquer d'abord que l'acide déhydracétique n'est pas à l'état de liberté avant le traitement par l'eau. En effet j'ai chauffé et agité avec de la ligroïne le produit brut

de l'action du perchlorure de fer sur le chlorure d'acétyle, il ne s'est pas formé de cristaux. Une partie de la ligroïne a été décantée et distillée, elle n'a pas laissé de résidu. Alors j'ai ajouté de l'eau au mélange de liquide noir et de ligroïne, j'ai chauffé et agité ; par refroidissement, la ligroïne s'est remplie de houppes cristallines d'acide déhydracétique.

L'explication de ce fait la plus simple, ou plutôt celle qui se présente d'abord à l'esprit, c'est que dans la première phase de la réaction il se forme un composé ferrique $C^8H^7O^3ClFeCl^3$, que l'eau vient détruire avec élimination d'acide chlorhydrique et fixation d'un oxhydryle. Quant à la formation du composé $C^8H^8O^3ClFeCl^3$, il ne serait pas trop difficile d'en rendre compte. Quatre molécules de chlorure d'acétyle se condenseraient sous l'influence du chlorure ferrique, avec perte de trois molécules d'acide chlorhydrique et d'une molécule d'eau



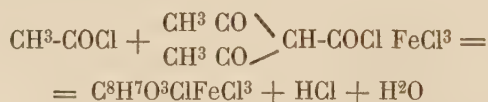
Cette eau en trop petite quantité réagirait de préférence sur le groupe propre à donner l'*acétylacétone*, et provoquerait le *dégagement d'acide carbonique* qui devient très abondant à la fin de l'opération.



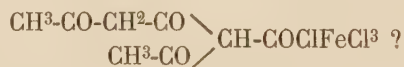
Ensuite, quand on ajouterait de l'eau en quantité suffisante, celle-ci réagirait sur le groupement déhydracétique d'après l'équation suivante :



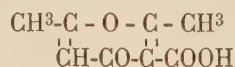
Mais dans quel ordre se seront soudées les quatre molécules de chlorure d'acétyle ? On peut supposer avec assez de vraisemblance qu'il se produit d'abord un composé organo-métallique capable de donner l'acétylacétone, et qu'ensuite, sur ce composé, vient se fixer une nouvelle molécule de chlorure d'acétyle avec élimination d'acide chlorhydrique et d'eau.



Ici surgissent plusieurs questions auxquelles il est difficile de répondre : sur quel groupe le radical $\text{CH}^3\text{-CO}$ vient-il se fixer ? sur un méthyle ou sur le carbone tertiaire $= \text{CH-}$. En admettant que ce dernier se prête peu à la soudure, où se fera l'enlèvement de l'eau dans le corps

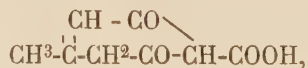


Si l'on suppose que c'est l'oxygène du nouveau groupe $\text{CH}^3\text{-CO}$ qui s'en va avec un hydrogène de chacun des deux groupes les plus voisins des carbonyles, on arrivera à la formule proposée par MM. L. Haitinger et Perkin.



Ce choix s'impose-t-il d'une façon indiscutable ? Il est encore permis d'en douter.

Si l'enlèvement de l'eau a lieu autrement, si par exemple il se forme un composé répondant à la formule

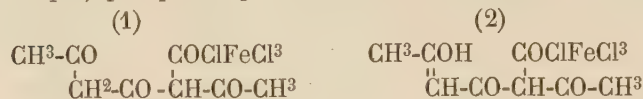


il y aura dans l'acide déhydracétique deux carbonyles ; c'est ce que M. Perkin ne veut pas admettre, parce que cet acide ne donne qu'une fois la réaction avec l'hydroxylamine. Pour que cet argument fût concluant — M. Franz Feist, nous le verrons tout-à-l'heure, ne s'y est pas arrêté — il faudrait que toujours et dans quelque position qu'il se trouve, le groupe CO donnât cette combinaison. Or l'on cite des cas où il ne la donne pas, ainsi l'acide chélidonique auquel on attribue un carbonyle ne donne pas d'acétoxime.

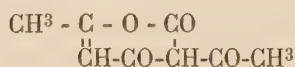
Aussi M. L. Haitinger s'est-il bien gardé d'admettre les arguments de M. Perkin. Pour lui, ce qui le porte à ranger l'acide déhydracétique dans la série de la pyrone et à lui attribuer la formule donnée ci-dessus, c'est : 1° Parce qu'il y a une analogie frappante entre les produits de la décomposition de l'acide déhydracétique par les alcalis bouillants, (acide acétique, acétone et acide carbonique), et ceux que fournit dans les mêmes circonstances l'acide chélidonique, (acide oxalique, acétone et acide carbonique) ; 2° Parce que l'acide déhydracétique traité par l'ammoniaque, puis transformé par la chaleur en un corps ayant la composition d'une oxylutidine C^7H^9AzO , et ensuite *distillée avec la poudre de zinc* donne une lutidine bouillant à 147°-151°. Mais les résultats de la décomposition par les alcalis peuvent aussi bien se concilier avec une autre formule, et c'est peut-être trop se hâter que de conclure en s'appuyant sur une réaction aussi violente que la distillation avec la poudre de zinc. Qui pourrait garantir que l'arrangement moléculaire n'est pas considérablement modifié ? Il convient d'ajouter que ces résultats ne sont pas liés d'une façon nécessaire avec la formule de MM. Haitinger et Perkin.

D'ailleurs, s'il y a des raisons d'admettre que le groupement ferrique a pour composition $C^8H^7O^3ClFeCl^3$, il en est aussi qui permettent de lui en attribuer une autre. On pourra dire par exemple que l'élimination de cette eau, qui provoque le dégagement d'acide carbonique, est due à la

formation des produits résineux, que le composé ferrique qui donne naissance à l'acide déhydracétique résulte tout simplement de la soudure de quatre molécules de chlorure d'acétyle avec perte de trois molécules d'acide chlorhydrique, qu'il peut répondre à l'une des formules suivantes :



Dans ce composé, l'acide déhydracétique ne serait pas non plus à l'état libre ; mais l'eau ne ferait que rompre la combinaison avec le chlorure ferrique, et le dernier chlore s'en irait avec l'hydrogène du groupe CH^2 (1) ou du groupe COH (2). Si l'on aime mieux supposer qu'il y a fixation temporaire d'un oxhydryle à la place du chlore, on pourra dire qu'il y a ensuite élimination d'eau et formation d'une espèce de lactone



C'est-là justement la formule que, pour d'autres raisons, vient de proposer M. Franz Feist (1).

Ce qui donne à cette dernière hypothèse une certaine probabilité, c'est l'insuccès auquel j'ai toujours abouti, quand j'ai voulu appliquer à la préparation des éthers déhydracétiques la méthode qui m'avait réussi pour les éthers β .cétoniques.

Si en effet l'action de l'eau avait pour résultat de fixer d'une façon permanente un oxhydryle sur le groupe $\text{C}^8\text{H}^7\text{O}^3$, il semble que celle de l'alcool absolu aurait dû y fixer un oxéthyle, et qu'on aurait dû obtenir un éther de l'acide

(1) *Berichte*, t. 22, p. 1570 (1889).

déhydracétique. C'est pourtant ce qui n'a pas eu lieu.

Plusieurs fois, j'ai traité par l'alcool absolu et ensuite par l'eau, le produit de la réaction du perchlorure de fer sur le chlorure d'acétyle. Comme je pouvais supposer que l'éther, s'il s'en était formé, était en dissolution dans l'eau alcoolisée, j'ai essayé de l'entraîner par un courant de vapeur. Pendant la distillation il s'est bien déposé des cristaux dans le réfrigérant, mais ces cristaux fondaient à 108°-109°, point de fusion de l'acide déhydracétique.

Pour écarter l'hypothèse peu probable que l'éther s'était saponifié pendant l'ébullition, je pris une portion de la solution aqueuse qui n'avait pas bouilli, je la mélangeai avec de la ligroïne, et je chauffai légèrement. Après décantation et distillation, la ligroïne me donna des cristaux qui fondaient encore à 108°-109°. Je n'ai pas été plus heureux en distillant, sans y avoir ajouté d'eau, le mélange d'alcool absolu et de composé ferrique.

L'éthérification n'avait donc pas eu lieu.

Ces faits, je l'avoue, ne tranchent pas la question, et laissent encore place à plus d'une hypothèse. Peut-être cependant pourront-ils ajouter quelque poids aux observations qui ont porté M. F. Feist à proposer sa nouvelle formule de constitution de l'acide déhydracétique.

Il restera bien encore pourtant à expliquer comment se produit le départ d'acide carbonique, lorsqu'on traite l'acide déhydracétique par les acides forts, et comment se fait la transformation en diméthylpyrone.

CONCLUSIONS

Il m'eût certainement été beaucoup plus facile de n'étudier l'action du chlorure de fer que sur un seul chlorure acide, le chlorure de butyryle par exemple, de préparer plusieurs éthers butyrylbutyriques, de rechercher les produits nouveaux qu'ils m'auraient très probablement donnés avec les réactifs dont l'action a déjà été étudiée sur leur homologue l'éther acétylacétique. J'ai cru qu'il serait d'un plus grand intérêt scientifique de faire ressortir la généralité des résultats que l'on peut demander à la réaction qui fait l'objet de ce travail. J'aurais voulu même vérifier cette réaction sur un plus grand nombre de chlorures, notamment sur des chlorures élevés, comme le chlorure de capryle ou le chlorure de lauryle. Mais si l'on considère les difficultés que présente la préparation de ces corps, on me pardonnera, je l'espère, de n'avoir pas encore tenté ces expériences. Une fois ou deux, j'ai dû même me contenter de résultats approchés, parce qu'il m'avait été impossible de me procurer des corps d'une pureté parfaite.

Quelque incomplet qu'il soit, ce travail pourra cependant, j'aime à le croire, être le point de départ de recherches nouvelles, que je me propose de faire. J'ai des raisons sérieuses de penser, en effet, que les nouveaux éthers β . cétoniques traités par le sodium et les iodures alcooliques donneront de nouvelles acétones, par le sodium et les chlorures acides, des éthers bicétoniques et de nouvelles diacétones, par l'amalgame de sodium, l'acide cyanhydrique,

l'hydroxylamine, l'aniline, etc. de nombreux dérivés intéressants. Dans l'impossibilité de remplir un cadre aussi vaste, j'ai dû me borner aux points principaux. Pour les mieux faire ressortir, qu'il me soit permis de les résumer en quelques lignes.

1° J'ai décrit une nouvelle méthode de préparation des acétone simples et mixtes par l'action du chlorure ferrique sur les chlorures acides monobasiques de la série grasse.

2° J'en ai fait l'application en préparant de cette manière : la propione, la butyrone, la valérone, l'œnanthylone et l'éthylpropylcétone.

3° J'ai montré également que cette réaction permettrait d'augmenter considérablement le nombre des éthers β . cétoniques *simples* ou *mixtes* de la formule $C^nH^{2n-2}O^3$.

4° J'ai préparé ainsi, outre le propionate d'éthyle déjà connu,

l' α . butyrylbutyrate d'éthyle,

l' α . valérylvalérate d'éthyle,

l' α . heptoylheptoylate d'éthyle,

l' α . propionylbutyrate d'éthyle,

5° J'ai établi quelle est la formule de constitution qui convient à tous ces éthers.

6° Enfin j'ai indiqué une préparation nouvelle de l'acide déhydracétique par le chlorure de fer et le chlorure d'acétyle, et j'ai présenté quelques observations sur la formule de constitution qui convient à cet acide.

J. HAMONET.

Laboratoire de M. Friedel à la Faculté des Sciences.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
Paris, le 13 novembre 1889.
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.
GRÉARD.

VU ET APPROUVÉ
Paris, le 12 novembre 1889.
Le Doyen,
E. HÉBERT.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Densité des Vapeurs.

VU ET APPROUVÉ

Paris, le 12 novembre 1889.

Le Doyen,

E. HÉBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Paris, le 13 novembre 1889.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.

GRÉARD.

